

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-114884

(43)Date of publication of application : 16.04.2002

(51)Int.Cl. C08L 27/18  
C08F214/26  
C08J 3/20  
// (C08F214/26  
C08F216:14 )  
(C08F214/26  
C08F210:10 )

(21)Application number : 2000-308225

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 06.10.2000

(72)Inventor : IKEDA DAISUKE  
AOKI YASUTOMO  
UNNO MASAO

(54) FLUORORESIN COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluororesin composition having high heat resistance and excellent heat-aging resistance; and to provide a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The fluororesin composition contains tetrafluoroethylene- perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymer (A) and tetrafluoroethylene-propylene copolymer (B) at a ratio of copolymer (A)/copolymer (B)=(90-10)/(10-90) (by weight ratio).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fluororesin constituent characterized by containing tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) system copolymer (A), and tetrafluoroethylene / propylene system copolymer (B) at a rate of (Copolymer A) / (Copolymer B) = 90-10/90 (mass ratio). [ 10-90 ]

[Claim 2] The manufacture approach of the fluororesin constituent according to claim 1 characterized by kneading a copolymer (A) and a copolymer (B) above the melting temperature of a copolymer (A).

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001] [Field of the Invention] This invention relates to the fluororesin constituent which is excellent in high thermal resistance, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In excellent in thermal resistance, oilproof, chemical resistance, electric insulation, etc., since the fluororesin constituent containing the ethylene / tetrafluoroethylene system copolymer (henceforth ETFE) which is a fluororesin, and the tetrafluoroethylene / propylene system copolymer (B) which is a fluororubber has flexibility, it is applied to various applications, such as piping for a hose, a tube, a bottle, a gasket, packing, diaphragm, a sheet, an electric insulation coat and heat exchangers, and pipe joint, be used in various industrial fields.

[0003] However, since thermal resistance was low as compared with the perfluoro fluororesin which does not contain a hydrogen atom in molecules, such as a tetrafluoroethylene polymer, and tetrafluoroethylene / hexafluoropropylene system copolymer, ETFE which is the fluororesin component of this fluororesin constituent had the case of being inapplicable to a required, especially high application heat-resistant [such as piping for heat exchangers,]. Therefore, development of the fluororesin constituent which is excellent in high thermal resistance was demanded.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offer of the fluororesin constituent which is excellent in high thermal resistance, heat-resistant aging nature, etc., with oilproof [conventional], chemical resistance, electric insulation, flexibility, and a moldability maintained.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The fluororesin constituent characterized by this invention containing tetrafluoroethylene / perfluoro (alkyl vinyl ether) system copolymer (A), and tetrafluoroethylene / propylene system copolymer (B) at a rate of (Copolymer A) / (Copolymer B) = 90-10/90 (mass ratio) is offered. [10-90] Moreover, the manufacture approach of said fluororesin constituent characterized by kneading a copolymer (A) and a copolymer (B) above the melting temperature of a copolymer (A) is offered.

[0006] In this invention, the copolymer of tetrafluoroethylene (henceforth TFE) and perfluoro (alkyl vinyl ether) (henceforth PAVE) is used as a copolymer (A).  
[0007] As for the content rate of the polymerization unit based on the polymerization unit / PAVE based on TFE in a copolymer (A), 99.5-95.0/5.0 are desirable at a mole ratio, and 99.5-97.0/3.0 are more desirable. [0.5-3.0] [0.5-5.0] If there are too few polymerization units based on PAVE, a melting moldability will fall, and when many [too], the inclination for the mechanical property of the moldings of a fluororesin constituent to fall is shown. As a perfluoroalkyl radical in PAVE, the perfluoroalkyl radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-8 is desirable, and n-perfluoro propyl group is more desirable.

[0008] In addition to the polymerization unit based on TFE, and the polymerization unit based on

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2008/07/26

degrees C] and mixing time 10 - 300 seconds are desirable. If kneading temperature is too high, it will be easy to carry out decomposition degradation of a copolymer (A) and the copolymer (B), and when too low, the inclination the kneading condition of a copolymer (A) and a copolymer (B) becomes less enough [an inclination] is shown.

[0017] As equipment used for melting kneading, use of a monopodium extruder, a biaxial extruder, etc. is desirable. In melting kneading of a copolymer (A) and a copolymer (B), grinding of the copolymer before melting kneading (B), mixing of a copolymer (A) and a copolymer (B), desiccation of a copolymer (A) and a copolymer (B), etc. are important as other important matters. Grinding of a copolymer (B) is the grinder equipped with the cutting edge which rotates at high speed, and it is desirable to grind to debris with a magnitude of 0.5-10mm. As for mixing of a copolymer (A) and a copolymer (B), it is desirable to mix in a suitable container and a suitable paper bag, so that it may become homogeneity. As for desiccation of a copolymer (A) and a copolymer (B), it is desirable to carry out in order to suppress foaming at the time of kneading, and it is usually desirable to dry at 100-180 degrees C for 30 minutes to 20 hours.

[0018] Even if the fluororesin constituent of this invention is excellent in high thermal resistance and a long duration pan is especially carried out to an elevated temperature, its retention of tensile strength or ductility is high, and it is excellent in heat-resistant aging nature. In this invention, the stabilizer and inorganic bulking agent which are blended with usual resin and rubber in addition to the above-mentioned component, a bridge formation assistant, a coloring agent, an antioxidant, lubricant, etc. may be blended suitably. As a stabilizer, a lead oxide, a calcium oxide, magnesium oxide, an aluminum oxide, titanium oxide, antimony oxide, a phosphorus pentoxide, etc. are mentioned. The loadings of a stabilizer have the desirable range of 0 - 20 mass section to a total of 100 mass sections of a copolymer (A) and a copolymer (B).

[0019] As an inorganic bulking agent, white bulking agents, such as a silicic acid anhydride, a magnesium silicate, a calcium carbonate, and a calcium silicate, carbon black, etc. are mentioned. The loadings of an inorganic bulking agent have the desirable range of 0.1 - 50 mass section to a total of 100 mass sections of a copolymer (A) and a copolymer (B). As a bridge formation assistant, allyl compounds, such as triallyl isocyanurate and a triaryl SHIANU rate, sulfur, organic amines, methacrylate, polybutadiene, etc. are mentioned. Especially, an allyl compound is desirable. The loadings of a bridge formation assistant have desirable 1 - 20 mass section to a total of 100 mass sections of a copolymer (A) and a copolymer (B).

[0020] As a method of fabricating the fluororesin constituent of this invention, although various approaches are used, an extrusion-molding method, an injection-molding method, a blow molding method, a rotational casting method, and a transfer-molding method are desirable. As an application of the fluororesin constituent of this invention, it can be used for piping for hose, such as drug solution migration hose, such as wood ether, a tube, a bottle, pipe joint, a sheet, a gasket, packing, diaphragm, and heat exchangers, an electric insulation coat, etc.

[0021]

[Example] Extrusion molding, melt flow rate measurement, the heat-resistant aging sex test, and a heat test were carried out by the approach of a publication below.  
Using [extrusion-molding] biaxial extrusion-molding machine (Toshiba Machine Co., Ltd. make), after kneading, it extruded and the pellet of a fluororesin constituent was obtained at the kneading temperature of cylinder 1:180degree C, cylinder 2:300degree C, 3-6:330 degrees C of cylinders, and head:320-degree-C\*. Extrusion molding of the obtained pellet was carried out to the tube with an outer diameter of 10mm using 30mm monopodium extruder (ratio-of-length-to-diameter=24) (the Tanabe plastics machine company make) at the extrusion-molding temperature of cylinder 1:300degree-C, cylinder 2 and 3:330-degree-C, head:330 degree-C, and die:320-degree-C\*.

[0022] [Melt flow rate (unit: g/10min)] ASTM It measured according to D1238. It is the value converted into the mass which used the melt indexer (treasure industrial company make), measured the mass of the fluororesin constituent which are the temperature of 372 degrees C, and 49Ns of loads, and was extruded from the dice in 5 seconds, and was extruded in 10 minutes.

[Heat-resistant aging sex test] ASTM According to D638, the tensile-strength retention after

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2008/07/26

PAVE, in this invention, little content of the polymerization unit based on fluoro olefins other than TFE may be carried out at a copolymer (A), as fluoro olefins other than TFE — chloro trifluoro RUOTO ethylene and trifluoro ethylene — it passes and a KISAFURUORO propylene, pentafluoropropylene, etc. are mentioned.

[0009] As a melt flow rate of a copolymer (A), 20 - 70g / 10min is desirable, and 30 - 65g / 10min is more desirable. When the melt flow rate of a copolymer (A) is too small, as a result of being necessary to carry out melting kneading of a copolymer (A) and a copolymer (B) at high temperature, the inclination in which a copolymer (B) component carries out decomposition degradation is shown. The inclination for melting kneading nature to fall if the melt flow rate of a copolymer (A) is too large, and for the mechanical property of the mold goods of a fluororesin constituent to fall is shown.

[0010] In this invention, the copolymer of TFE and a propylene (henceforth P) is used as a copolymer (B). As for the content rate of the polymerization unit based on the polymerization unit / P based on TFE, 70-40/60 are desirable at a mole ratio. [30-80] The inclination thermal resistance, elongation, etc. are not enough if there are too few rates of the polymerization unit based on TFE, and reinforcement, a moldability, etc. become less enough [an inclination] when many [too] is shown. As for the content rate of the polymerization unit based on the polymerization unit / P based on TFE, 60-50/50 are more desirable. [40-50]

[0011] In addition to the polymerization unit of TFE, and the polymerization unit of P, in this invention, the polymerization unit based on other monomers may be contained in a copolymer (B), as other monomers — vinylidene fluoride and chlorotrifluoroethylene — it passes and vinyl ether, such as hydrocarbon system olefins (however, P is removed), such as fluoro olefins, such as KISAFURUORO propylene, pentafluoropropylene, trifluoro ethylene, vinyl, etc. fluoride, 1-butene, and an isobutylene, chloro ethyl vinyl ether, glycidyl vinyl ether, and PAVE, an acrylic acid (meta), acrylic ester (meta), etc. are mentioned. Vinylidene fluoride is desirable at the point of excellent in thermal resistance and a low-temperature property especially.

[0012] When the polymerization unit based on other monomers contains, 1 - 50-mol% of the content rate is desirable on the basis of all the configuration units of a copolymer (B), and is more desirable. [5 - 40 mol%] When there are too few content rates of the polymerization unit based on other monomers, there is almost no property difference with the copolymer of TFE and P, and thermal resistance will become low if many [too].

[0013] As for the weight average molecular weight of the copolymer (B) in this invention, 1,000-400,000 are desirable, and 10,000-300,000 are more desirable. If the weight average molecular weight of a copolymer (B) is too low, handling etc. will become difficult, if too high, pretreatment required before melting kneading will become difficult, and melting kneading with a copolymer (A) becomes difficult.

[0014] In the fluororesin constituent of this invention, the content rates of a copolymer (A) and a copolymer (B) are (Copolymer A) / (Copolymer B) = 90-10/90 in a weight ratio. [10-90] If there is too much copolymer (A), the elongation of a fluororesin constituent is not enough, and a moldability is not good if too few. In melting kneading [of a copolymer (A) and a copolymer (B)] becoming easy [especially the fluororesin constituent with the content rate of a copolymer (A) higher than the content rate of a copolymer (B)] and being able to manufacture advantageously, the obtained fluororesin constituent is excellent in a moldability, heat-resistant aging nature, and high thermal resistance. As for (Copolymer A) / copolymer (B), 85-55/45 are desirable, and they are more desirable than 80-60/40. [15-45] [20-40]

[0015] The fluororesin constituent of this invention has the outstanding properties, such as high thermal resistance, heat-resistant aging nature, and flexible and high homogeneity, by including a copolymer (A) and a copolymer (B). The melt flow rate of the fluororesin constituent of this invention has desirable 20-75g / 10min, and its 30-70g / 10min are more desirable. If the melt flow rate of a fluororesin constituent is too small, the property of mold goods will fall, and if too large, a moldability will fall.

[0016] As the manufacture approach of the fluororesin constituent of this invention, the approach of kneading a copolymer (A) and a copolymer (B) above the melting temperature of a copolymer (A) is desirable. As melting kneading conditions, kneading temperature [of 300-380

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2008/07/26

heat aging of 250 degree-Cx 96 hours and tension elongation retention were measured.

[Heat test] JIS Pyrolysis initiation temperature was measured according to K7120.

[0023] The pellet of the fluororesin constituent which carried out melting kneading and obtained each component by the above-mentioned approach by the blending ratio of coal of a publication to the [Example 1-4] table 1 was extruded, and the tube of a fluororesin constituent was obtained. Each obtained tube did not have generating of a surface dry area, and its extrusion-molding nature was good. The heat-resistant aging nature (tensile-strength retention and tension elongation retention) of the obtained tube and thermal resistance (decomposition initiation temperature) were evaluated. A result is shown in Table 1. Examples 1-3 are examples and Example 4 is an example of a comparison. The used raw material is as follows.

[0024] The polymerization unit of the polymerization unit / perfluoro of TFE (propyl vinyl ether) = (A-1): TFE / perfluoro (propyl vinyl ether) copolymer of 98/2 (mole ratio) of content rates (PFA P62X (melt flow rate 37g/10min), Asahi Glass Co., Ltd. make). : TFE / perfluoro (propyl vinyl ether) copolymer of the content rate of polymerization unit = 98 / 2 (mole ratio) of the polymerization unit / perfluoro of TFE (propyl vinyl ether) (PFA P62X (melt flow rate 59g/10min), Asahi Glass Co., Ltd. make), (A-2) ETFE:ethylene / tetrafluoroethylene system copolymer (AFURON COPC- 88 AX) The Asahi Glass Co., Ltd. make, the polymerization unit of the polymerization unit / P of (B-1) TFE = the tetrafluoroethylene/propylene copolymer of 56/44 (mole ratio) of presentations (AFURASU 150CS, Asahi Glass Co., Ltd. make).

[0025]

[Table 1]

		例 1	例 2	例 3	例 4
配合量	(A-1)	70	40	—	—
	(A-2)	—	—	70	—
	ETFE	—	—	—	30
	(B-1)	30	40	30	40
メルトフローレート		43	47	62	—
特性	押出し成形性	良好	良好	良好	良好
	引張り強度保持率 (%)	92	91	105	80
	引張り伸び保持率 (%)	103	93	120	90
	熱分解開始温度 (°C)	405	393	398	380

[0026]

[Effect of the Invention] In addition to oilproof [which the conventional fluororesin constituent has / outstanding], chemical resistance, electric insulation, a moldability, etc., the fluororesin constituent of this invention is excellent in high thermal resistance and heat-resistant aging nature.

[Translation done.]

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejje](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje)

2008/07/26

**FLUORORESIN COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAM**

**Publication number:** JP2002114884  
**Publication date:** 2002-04-16  
**Inventor:** IKEDA DAISUKE; AOKI YASUTOMO; UNNO MASAO  
**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD  
**Classification:**  
- international: C08F214/26; C08J3/20; C08L27/18; C08F214/00;  
C08J3/20; C08L27/00; (IPC1-7): C08L27/18;  
C08F214/26; C08J3/20; C08F214/26; C08F216/14;  
C08F210/10; C08F214/26  
- european:  
**Application number:** JP20000308225 20001006  
**Priority number(s):** JP20000308225 20001006

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002114884**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a fluororesin composition having high heat resistance and excellent heat-aging resistance; and to provide a method for manufacturing the same. **SOLUTION:** The fluororesin composition contains tetrafluoroethylene- perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymer (A) and tetrafluoroethylene-propylene copolymer (B) at a ratio of copolymer (A)/copolymer (B)=(90-10)/(10-90) (by weight ratio).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J-P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-114884

(P2002-114884A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 27/18		C 0 8 L 27/18	4 F 0 7 0
C 0 8 F 214/26		C 0 8 F 214/26	4 J 0 0 2
C 0 8 J 3/20	CEW	C 0 8 J 3/20	CEWZ 4 J 1 0 0
// (C 0 8 F 214/26 216: 14)		(C 0 8 F 214/26 216: 14)	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-308225 (P2000-308225)

(22) 出願日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 池田 大介

神奈川県川崎市塚越3丁目474番地2 旭

硝子株式会社内

(72) 発明者 青木 康知

神奈川県川崎市塚越3丁目474番地2 旭

硝子株式会社内

(72) 発明者 海野 正男

神奈川県川崎市塚越3丁目474番地2 旭

硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高耐熱性、耐熱老化性に優れるフッ素樹脂組成物及びその製造方法を得る。

【解決手段】テトラフルオロエチレン／パーフルオロ

(アルキルビニルエーテル)系共重合体(A)とテトラ

フルオロエチレン／プロピレン系共重合体(B)を、共

重合体(A)／共重合体(B) = 90～10／10～9

0 (重量比)の割合で含有するフッ素樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体（A）とテトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体（B）を、共重合体（A）／共重合体（B）＝90～10／10～90（質量比）の割合で含有することを特徴とするフッ素樹脂組成物。

【請求項2】共重合体（A）と共重合体（B）を、共重合体（A）の熔融温度以上で混練することを特徴とする請求項1に記載のフッ素樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐熱性に優れたフッ素樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素樹脂であるエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体（以下、ETFEという。）とフッ素ゴムであるテトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体（B）を含有するフッ素樹脂組成物は、耐熱性、耐油性、耐薬品性、電気絶縁性等に優れたうえ、可撓性を有することから、ホース、チューブ、ボトル、ガasket、パッキン、ダイヤフラム、シート、電気絶縁被膜、熱交換器用配管、パイプジョイント等の種々の用途に適用され、各種産業分野で使用されている。

【0003】しかし、該フッ素樹脂組成物のフッ素樹脂成分であるETFEは、テトラフルオロエチレン重合体やテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体等の、分子中に水素原子を含まないパーフルオロフッ素樹脂に比較すると耐熱性が低いため、熱交換器用配管等の特に高い耐熱性の必要な用途に適用できない場合があった。そのため、高耐熱性に優れたフッ素樹脂組成物の開発が要請されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の耐油性、耐薬品性、電気絶縁性、可撓性、成形性を維持したままで、高耐熱性、耐熱老化性に優れたフッ素樹脂組成物の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体（A）とテトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体（B）を、共重合体（A）／共重合体（B）＝90～10／10～90（質量比）の割合で含有することを特徴とするフッ素樹脂組成物を提供する。また、共重合体（A）と共重合体（B）を、共重合体（A）の熔融温度以上で混練することを特徴とする前記フッ素樹脂組成物の製造方法を提供する。

【0006】本発明において、共重合体（A）としては、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、P

AVEという。）の共重合体が使用される。

【0007】共重合体（A）中のTFEに基づく重合単位／PAVEに基づく重合単位の含有割合はモル比で99.5～95.0／0.5～5.0が好ましく、99.5～97.0／0.5～3.0がより好ましい。PAVEに基づく重合単位があまりに少ないと熔融成形性が低下し、あまりに多いとフッ素樹脂組成物の成形物の機械的特性が低下する傾向を示す。PAVE中のパーフルオロアルキル基としては、炭素数1～8の直鎖状のパーフルオロアルキル基が好ましく、n-パーフルオロプロピル基がより好ましい。

【0008】本発明において、共重合体（A）には、TFEに基づく重合単位及びPAVEに基づく重合単位に加えて、TFE以外のフルオロオレフィンに基づく重合単位を少量含有してもよい。TFE以外のフルオロオレフィンとしては、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン等が挙げられる。

【0009】共重合体（A）のメルトフローレートとしては20～70g／10minが好ましく、30～65g／10minがより好ましい。共重合体（A）のメルトフローレートがあまりに小さいと、共重合体（A）と共重合体（B）の熔融混練を高い温度で実施することが必要となる結果、共重合体（B）成分が分解劣化する傾向を示す。共重合体（A）のメルトフローレートがあまりに大きいと熔融混練性が低下し、また、フッ素樹脂組成物の成形品の機械的特性が低下する傾向を示す。

【0010】本発明において、共重合体（B）としては、TFEとプロピレン（以下、Pという。）の共重合体が用いられる。TFEに基づく重合単位／Pに基づく重合単位の含有割合はモル比で70～40／30～60が好ましい。TFEに基づく重合単位の割合があまりに少ないと耐熱性、伸び等が十分でなく、あまりに多いと強度、成形性等が充分でなくなる傾向を示す。TFEに基づく重合単位／Pに基づく重合単位の含有割合は60～50／40～50がより好ましい。

【0011】本発明において、共重合体（B）にはTFEの重合単位及びPの重合単位に加えて、その他のモノマーに基づく重合単位を含有してもよい。その他のモノマーとしては、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル等のフルオロオレフィン類、1-ブテン、イソブチレン等の炭化水素系オレフィン類（ただし、Pを除く。）、クロロエチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、PAVE等のビニルエーテル類、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。特に、耐熱性及び低温特性に優れた点で、フッ化ビニリデンが好ましい。

【0012】その他のモノマーに基づく重合単位が含有

される場合、その含有割合は共重合体(B)の全構成単位を基準として、1~50モル%が好ましく、5~40モル%がより好ましい。その他のモノマーに基づく重合単位の含有割合があまりに少ないとTFEとPの共重合体との特性差がほとんどなく、あまりに多いと耐熱性が低くなる。

【0013】本発明における共重合体(B)の重量平均分子量は、1,000~400,000が好ましく、10,000~300,000がより好ましい。共重合体(B)の重量平均分子量が、あまりに低いとハンドリング等が困難になり、あまりに高いと熔融混練前に必要な前処理が困難になり、また、共重合体(A)との熔融混練が困難になる。

【0014】本発明のフッ素樹脂組成物においては、共重合体(A)と共重合体(B)の含有割合は、重量比で共重合体(A)/共重合体(B)=90~10/10~90である。共重合体(A)があまりに多いとフッ素樹脂組成物の伸びが充分でなく、あまりに少ないと成形性が良くない。特に、共重合体(A)の含有割合が、共重合体(B)の含有割合より高いフッ素樹脂組成物は、共重合体(A)と共重合体(B)の熔融混練が容易となり有利に製造できるうえ、得られたフッ素樹脂組成物は、成形性、耐熱老化性、高耐熱性に優れる。共重合体(A)/共重合体(B)は85~55/15~45が好ましく、80~60/20~40より好ましい。

【0015】本発明のフッ素樹脂組成物は、共重合体(A)と共重合体(B)を含むことにより、高耐熱性、耐熱老化性、可撓性、及び高い均一性等の優れた特性を有する。本発明のフッ素樹脂組成物のメルトフローレートは20~75g/10minが好ましく、30~70g/10minがより好ましい。フッ素樹脂組成物のメルトフローレートが、あまりに小さいと成形品の特性が低下し、あまりに大きいと成形性が低下する。

【0016】本発明のフッ素樹脂組成物の製造方法としては、共重合体(A)の熔融温度以上で共重合体(A)と共重合体(B)を混練する方法が好ましい。熔融混練条件としては、混練温度300~360℃、混練時間10~300秒が好ましい。あまりに混練温度が高いと共重合体(A)及び共重合体(B)が分解劣化しやすく、あまりに低いと共重合体(A)と共重合体(B)との混練状態が充分でなくなる傾向を示す。

【0017】熔融混練に使用する装置としては、単軸押出し機、2軸押出し機等の使用が好ましい。共重合体(A)と共重合体(B)の熔融混練においては、その他の留意点として、熔融混練前の共重合体(B)の粉碎、共重合体(A)と共重合体(B)の混合、共重合体(A)と共重合体(B)の乾燥等が重要である。共重合体(B)の粉碎は、高速で回転する刃を備えた粉碎機で、0.5~10mmの大きさの碎片に粉碎することが好ましい。共重合体(A)と共重合体(B)の混合は、

適当な容器や紙袋のなかで、均一になるように混合することが好ましい。共重合体(A)と共重合体(B)の乾燥は、混練時の発泡を抑えるために実施することが好ましく、通常、100~180℃で30分~20時間乾燥することが好ましい。

【0018】本発明のフッ素樹脂組成物は、高耐熱性に優れ、特に、高温に長時間さらされても、引張り強度や伸度の保持率が高く、耐熱老化性に優れる。本発明においては、上記成分以外に通常の樹脂やゴムに配合される、安定剤、無機充填剤、架橋助剤、着色剤、酸化防止剤、滑剤等を適宜配合してもよい。安定剤としては、酸化鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化アンチモン、五酸化リン等が挙げられる。安定剤の配合量は、共重合体(A)と共重合体(B)の合計100質量部に対して0~20質量部の範囲が好ましい。

【0019】無機充填剤としては、無水ケイ酸、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム等の白色充填剤、カーボンブラック等が挙げられる。無機充填剤の配合量は、共重合体(A)と共重合体(B)の合計100質量部に対して0.1~50質量部の範囲が好ましい。架橋助剤としては、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート等のアリル化合物、硫黄、有機アミン類、メタクリレート類、ポリブタジエン等が挙げられる。特に、アリル化合物が好ましい。架橋助剤の配合量は、共重合体(A)と共重合体(B)の合計100質量部に対して1~20質量部が好ましい。

【0020】本発明のフッ素樹脂組成物の成形方法としては、種々の方法が用いられるが、押出し成形法、射出成形法、ブロー成形法、回転成形法、トランスファー成形法が好ましい。本発明のフッ素樹脂組成物の用途としては、ジメチルエーテル等の薬液移送ホース等のホース、チューブ、ボトル、パイプジョイント、シート、ガスケット、パッキン、ダイヤフラム、熱交換器用配管、電気絶縁被膜等に使用できる。

【0021】

【実施例】押出し成形、メルトフローレート測定、耐熱老化性試験及び耐熱試験は、以下に記載の方法で実施した。

〔押出し成形〕2軸押出し成形機(東芝機械社製)を用いて、シリンダ1:180℃、シリンダ2:300℃、シリンダ3~6:330℃、ヘッド:320℃、の混練温度で混練後、押出してフッ素樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを、30mm単軸押出し機(L/D=24)(田辺プラスチック機械社製)を用い、シリンダ1:300℃、シリンダ2及び3:330℃、ヘッド:330℃、ダイ:320℃、の押出し成形温度で、外径10mmのチューブに押出し成形した。

【0022】〔メルトフローレート(単位:g/10min)〕ASTM D1238に準じて測定した。メル

(4)

特開2002-114884

5

6

トインデкса（宝工業社製）を使用し、温度372℃、荷重49Nで、5秒間にダイスから押出されたフッ素樹脂組成物の質量を測定し、10分間に押出された質量に換算した値である。

〔耐熱老化性試験〕ASTM D638に準じて、250℃×96時間の熱老化後の引張り強度保持率、引張り伸び保持率を測定した。

〔耐熱試験〕JIS K7120に準じて、熱分解開始温度を測定した。

〔0023〕〔例1～4〕表1に記載の配合割合で各成分を、上記の方法で、熔融混練して得たフッ素樹脂組成物のペレットを、押出してフッ素樹脂組成物のチューブを得た。得られたチューブは、いずれも表面荒れの発生がなく、押出し成形性が良好であった。得られたチューブの耐熱老化性（引張り強度保持率及び引張り伸び保持率）、耐熱性（分解開始温度）を評価した。結果を表1に示す。例1～3が実施例であり、例4が比較例である。使用した原料は、以下のとおりである。 \*

\*〔0024〕（A-1）：TFEの重合単位／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の重合単位=98／2（モル比）の含有割合のTFE／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）共重合体（PFA P62X（メルトフローレート37g／10min）、旭硝子社製）、（A-2）：TFEの重合単位／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の重合単位=98／2（モル比）の含有割合のTFE／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）共重合体（PFA P62X（メルトフローレート59g／10min）、旭硝子社製）、ETFE：エチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体（アフロCOPC-88AX、旭硝子社製）、（B-1）：TFEの重合単位／Pの重合単位=56／44（モル比）の組成のテトラフルオロエチレン／プロピレン共重合体（アプラス150CS、旭硝子社製）。  
〔0025〕  
〔表1〕

			例1	例2	例3	例4
配合量	（A-1）		70	60	—	—
	（A-2）		—	—	70	—
	ETFE		—	—	—	60
	（B-1）		30	40	30	40
特性	メルトフローレート		43	47	62	—
	押出し成形性		良好	良好	良好	良好
	耐熱老化性	引張り強度保持率（％）	92	91	105	80
		引張り伸び保持率（％）	103	93	120	90
	耐熱性	熱分解開始温度（℃）	405	393	398	380

〔0026〕

〔発明の効果〕本発明のフッ素樹脂組成物は、従来のフッ素樹脂組成物が有する優れた耐油性、耐薬品性、電気※

※絶縁性、成形性等に加えて、高耐熱性、耐熱老化性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

(C08F 214/26

210:10)

識別記号

FI

(C08F 214/26

210:10)

ターマコード（参考）



(5)

特開2002-114884

F ターム(参考) 4F070 AA24 FA03 FC05 FC06  
4J002 BB14X BD15W BD15X GG01  
GJ02 GM00 GQ01  
4J100 AA03Q AC26P AE39Q CA04  
JA03 JA44